

## MANUFACTURE OF SECONDARY BATTERY

**Patent number:** JP9063637 (A)  
**Publication date:** 1997-03-07  
**Inventor(s):** KAWASE YASUSHI +  
**Applicant(s):** TOYODA AUTOMATIC LOOM WORKS +  
**Classification:**  
 - **international:** *H01M10/28; H01M4/24; H01M10/24; H01M4/24*; (IPC1-7): H01M10/28; H01M4/24  
 - **europaean:**  
**Application number:** JP19950214721 19950823  
**Priority number(s):** JP19950214721 19950823

### Abstract of **JP 9063637 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a battery characteristic without extending process more than conventional one. SOLUTION: Roughly conforming the mesh of the sieve for sorting negative electrode active material powder and the mesh of the sieve for sorting the positive electrode active material powder will roughly conform the diameter of the thin hole of the negative electrode or the positive electrode made by using this powder or the diameter of median and the distribution to each other. Accordingly, the quantity of electrolyte contained in the negative electrode and that of the positive electrode roughly conforms to each other, and the drop of battery reaction by the shortage of electrolyte in the electrode on the side where the electrolyte is low can be prevented, and the battery performance improves.

.....  
 Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-63637

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/28			H 0 1 M 10/28	Z
4/24			4/24	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-214721

(22)出願日 平成7年(1995)8月23日

(71)出願人 000003218

株式会社豊田自動織機製作所  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

(72)発明者 川瀬 裕史

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会  
社豊田自動織機製作所内

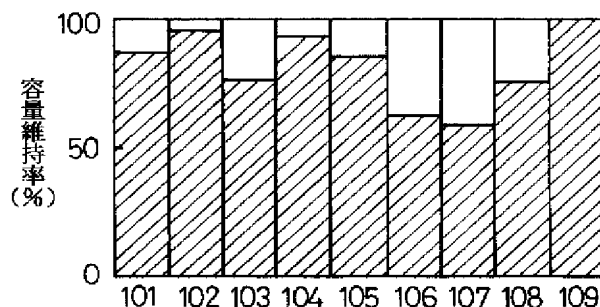
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】従来より工程を延長することなく電池特性の向上を実現すること。

【解決手段及び発明の効果】負極活物質粉末を選別する篩いのメッシュ幅と正極活物質粉末を選別する篩いのメッシュ幅とを略一致させると、これら粉末を用いて成形された負極及び正極の細孔の径又はメジアン径とその分布とが略一致するので、これら負極及び正極に含まれる電解液量が略一致し、電解液が少ない法の電極における電解液の不足による電池反応の低下が防止でき、電池性能を改善することができる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 所定のメッシュ幅の篩を通して選別された負極活物質粉末を有機高分子材料からなる増粘剤又は結着剤及び水と混合して形成したペーストを予備成形するか又は直接、金属集電体に圧着して負極を形成し、所定のメッシュ幅の篩を通して選別された正極活物質粉末を有機高分子材料からなる増粘剤又は結着剤及び水と混合して形成したペーストを予備成形するか又は直接、金属集電体に圧着して正極を形成し、前記負極及び正極をセパレータを挟んで電槽内にてアルカリ電解液に浸漬して形成する二次電池の製造方法において、前記負極の空孔率と前記正極の空孔率とを略一致させることを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項2】 前記両篩いのメッシュ幅を略一致させる請求項1記載の二次電池の製造方法。

【請求項3】 前記負極活物質粉末の径の最頻値と前記正極活物質粉末の径の最頻値とを略一致させる請求項1記載の二次電池の製造方法。

【請求項4】 前記負極内の細孔の径の最頻値と前記正極内の細孔との径の最頻値とを略一致させる請求項1記載の二次電池の製造方法。

【請求項5】 95%以上の前記細孔の径は1500オングストローム以下の範囲内にて単峰状に分布しており、前記正極の細孔の径の最頻値と前記負極の細孔の径の最頻値との差は20オングストローム以下とされる請求項4記載の二次電池の製造方法。

【請求項6】 95%以上の前記細孔の径は1000オングストローム以下の範囲内にて単峰状に分布しており、前記正極の細孔の径の最頻値と前記負極の細孔の径の最頻値との差は10オングストローム以下とされる請求項4記載の二次電池の製造方法。

【請求項7】 95%以上の前記細孔の径は500オングストローム以下の範囲内にて単峰状に分布しており、前記正極の細孔の径の最頻値と前記負極の細孔の径の最頻値との差は5オングストローム以下とされる請求項4記載の二次電池の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、密閉型水素電池の製造方法に関し、詳しくはその特性改善に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 水素吸蔵合金電極を負極とし、水酸化ニッケルを正極とする従来のニッケル水素電池などのアルカリ二次電池では、所定の粒子化方法により形成された粗粒子を所定のメッシュ幅の篩により分別してなり平均直径が所定の単峰分布特性をもつ負極活物質粉末を有機高分子材料からなる増粘剤又は結着剤及び水と混合して形成したペーストを予備成形するか又は直接、金属集電体に圧着して負極を形成し、所定の粒子化方法により形成された粗粒子を所定メッシュの篩により分別して

なり平均直径が所定の単峰分布特性をもつ正極活物質粉末を有機高分子材料からなる増粘剤又は結着剤及び水と混合して形成したペーストを予備成形するか又は直接、金属集電体に圧着して正極を形成し、これら負極及び正極をセパレータを挟んで電槽内にてアルカリ電解液に浸漬して作製している。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】 上記二次電池では、活物質粉末を固めてなる負極及び正極内の細孔の表面における電解液、電極、ガスの液体-固体-気体共存状態にて充放電が行われるが、上記従来方法で作製した負極及び正極では電極内のアルカリ電解液の分布量（浸透量）が異なり、このためアルカリ電解液の不足などが生じて電池反応が抑制され、高率放電特性やサイクル寿命などの電池性能が低下する場合があった。

【0004】 本発明は上記問題点を鑑みなされたものであり、従来より工程を延長することなく電池特性の向上を実現することを、その解決すべき課題としている。

**【0005】**

【課題を解決するための手段及び発明の効果】 本発明の第1の構成は、所定のメッシュ幅の篩を通して選別された負極活物質粉末を有機高分子材料からなる増粘剤又は結着剤及び水と混合して形成したペーストを予備成形するか又は直接、金属集電体に圧着して負極を形成し、所定のメッシュ幅の篩を通して選別された正極活物質粉末を有機高分子材料からなる増粘剤又は結着剤及び水と混合して形成したペーストを予備成形するか又は直接、金属集電体に圧着して正極を形成し、前記負極及び正極をセパレータを挟んで電槽内にてアルカリ電解液に浸漬して形成する二次電池の製造方法において、前記負極の空孔率と前記正極の空孔率とを略一致させることを特徴とする二次電池の製造方法である。増粘剤とは粉末のスラリー化を容易化するための添加剤であり、結着剤は粉末を結合する添加剤である。増粘剤及び結着剤は予め水と混合又は水に溶解した状態で粉末に混合することができる。

【0006】 なお、本構成でいう空孔率の略一致とは、負極の空孔率（細孔の全体積／負極及び正極の体積）をX、正極の空孔率をYとする場合に、前記両空孔率の差を $(X-Y)$ とし、前記両空孔率の平均を $(X+Y)/2$ とした場合に、前記両空孔率のばらつき $(2(X-Y)/(X+Y))$ の絶対値を0.5以下、更に好ましくは0.2以下とすることを意味するものとする。

【0007】 ただし、空孔率は、例えば以下の方法で測定されることができる。まず乾燥負極（又は正極）を容器に入れ、予め計量した充分量のアルカリ電解液を注入し、所定時間（例えば36時間）放置し、その後、残ったアルカリ電解液の量又は重量を計測する。これにより吸収されたアルカリ電解液の量がわかり、それから空孔率を推定することができる。または、予め重量を計測

した乾燥負極（又は正極）を容器に入れ、充分な量のアルカリ電解液を注入し、所定時間（例えば36時間）放置し、その後、アルカリ電解液を吸収した負極（又は正極）の重量を再度計測し、この重量差から空孔率を推定することができる。その他、金属集電体の空孔率、それに圧着したペーストの乾燥重量及び比重から負極（又は正極）の空孔率を推定することもできる。すなわち、電極の空孔率自体の測定は容易である。

【0008】本構成では、従来より工程を延長することなく電池特性の向上を実現することができる。詳しく説明すると、両極の空孔率を略一致させることにより、アルカリ電解液が両極に均一かつ等量に浸透することになり、正極での電池反応速度及び反応量と負極での電池反応速度及び反応量とが一致することになり、全体として高率放電特性、電池内圧特性、サイクル寿命などの電池性能を良好とすることができる。

【0009】なお、両粗粒子の粒子化方法としては、例えば機械的粉碎や急冷などの手段を等しくすることが好ましい。このようにすれば、篩いをかけるまえの両粗粒子の平均直径の分布をより一層一致させることができるので、正極での電池反応速度及び反応量と負極での電池反応速度及び反応量とが一層一致することになり、上記電池性能を一層良好とすることができる。

【0010】本発明の第2の構成は、上記第1の構成において更に、前記両篩いのメッシュ幅を略一致させることを特徴としている。この明細書では、上記略一致とは、前記負極活物質粉末選別用の前記篩いの前記メッシュ幅（篩いの各隙間の平均幅）をAとし、前記正極活物質粉末選別用の前記篩いの前記メッシュ幅をBとし、前記両メッシュ幅の差を $(A-B)$ とし、前記両メッシュ幅の平均を $((A+B)/2)$ とした場合に、前記両メッシュ幅のばらつき $(2(A-B)/(A+B))$ の絶対値を0.5以下、好ましくは0.2以下とすることを意味するものとする。

【0011】本構成では、上記第1の構成において更に、両活物質粉末の粒径（粉径）の最頻値（メジアン値）及び分布範囲を略一致させることができるので、両極に形成される各細孔の平均幅（平均断面積）を略一致させることができ、一層、正極での電池反応速度及び反応量と負極での電池反応速度及び反応量とを一致させることができ、全体として高率放電特性、電池内圧特性、サイクル寿命などの電池性能を良好とすることができる。

【0012】本発明の第3の構成は、上記第1の構成において更に、前記負極活物質粉末の径の最頻値と前記正極活物質粉末の径の最頻値とを略一致させることを特徴としている。粉末の径とは正確には粉末の平均径を意味する。この明細書では、上記径の最頻値の略一致とは、前記負極活物質粉末の径a及び正極活物質粉末の径bをそれぞれ単峰状（ピークが一個の分布形状）に分布さ

せ、前記両径のメジアン値（最頻値）の差を $(a-b)$ とし、前記両径のメジアン値の平均を $((a+b)/2)$ とした場合に、前記両径のメジアン値のばらつき $(2(a-b)/(a+b))$ の絶対値を0.5以下、好ましくは0.2以下とすることを意味している。

【0013】本構成によれば、負極活物質粉末及び正極活物質粉末の径の最頻値（メジアン値）が良好に一致するので、これら各粉末の間に形成される細孔の径が負極と正極とでより一層一致することになり、電池特性が一層向上する。本発明の第4の構成は、上記第1の構成において更に、前記負極内の細孔の径の最頻値と前記正極内の細孔の径の最頻値とを略一致させることを特徴としている。細孔の径とは正確には細孔の平均径を意味する。

【0014】この明細書では、上記径の略一致とは、前記負極内の細孔の径c及び正極内の細孔の径dをそれぞれ単峰状（ピークが一個の分布形状）に分布させ、前記両径のメジアン値（最頻値）の差を $(c-d)$ とし、前記両径のメジアン値の平均を $((c+d)/2)$ とした場合に、前記両径のメジアン値のばらつき $(2(c-d)/(c+d))$ の絶対値を0.5以下、好ましくは0.2以下とすることを意味している。

【0015】本構成によれば、負極の細孔及び正極の細孔の径の最頻値が良好に一致するので、電池特性が一層向上する。本発明の第5の構成は、上記第4の構成において更に、95%以上の前記細孔の径が1500オングストローム以下の範囲内にて単峰状に分布しており、前記正極の細孔の径の最頻値と前記負極の細孔の径の最頻値との差は20オングストローム以下とされることを特徴としている。

【0016】本発明の第6の構成は、上記第4の構成において更に、95%以上の前記細孔の径は1000オングストローム以下の範囲内にて単峰状に分布しており、前記正極の細孔の径の最頻値と前記負極の細孔の径の最頻値との差は10オングストローム以下とされることを特徴としている。本発明の第7の構成は、上記第4の構成において更に、95%以上の前記細孔の径は500オングストローム以下の範囲内にて単峰状に分布しており、前記正極の細孔の径の最頻値と前記負極の細孔の径の最頻値との差は5オングストローム以下とされることを特徴としている。

【0017】上記第5～第7の構成によれば、負極の細孔及び正極の細孔の径の最頻値（メジアン値）とその分布範囲とが良好に一致するので、電池特性が一層向上する。

【0018】

【発明を実施する形態】本発明の好適な態様を以下の実施例に基づいて説明する。

【0019】

【実施例】組成が $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}$

0.35 (La/Mm=0.6)である水素吸蔵合金を機械粉砕し所定メッシュ幅の篩いで選別した水素吸蔵合金粉末に増粘剤として重合度が約5万のメチルセルロース(MC)の1wt%水溶液を水素吸蔵合金粉末に対して30wt%加えて攪拌し、ペーストを形成した。次に、このペーストを発泡ニッケル集電体(575g/m<sup>2</sup>)に充填し、70~80℃で乾燥し、ロールプレスにて厚さが0.6mmの負極a、b、cを作製した。負極aは篩いが100メッシュであって直径が150μm以下の水素吸蔵合金粉末から作製されたものであり、負極bは篩いが200メッシュであって直径が75μm以下の水素吸蔵合金粉末から作製されたものであり、負極cは篩いが330メッシュであって直径が50μm以下の水素吸蔵合金粉末から作製されたものである。

【0020】また、水酸化ニッケルを機械粉砕し所定メッシュ幅の篩いで選別した水酸化ニッケル粉末に増粘剤として重合度が約5万のメチルセルロース(MC)の1wt%水溶液を水酸化ニッケル粉末重量に対して30wt%加えて攪拌し、ペーストを形成した。次に、このペーストを発泡ニッケル集電体(575g/m<sup>2</sup>)に充填し、70~80℃で乾燥し、上記と同じロールプレスにて厚さが0.6mmの正極e、f、gを作製した。正極dは篩いが100メッシュであって直径が150μm以下の水酸化ニッケル粉末から作製されたものであり、正極eは篩いが200メッシュであって直径が75μm以下の水酸化ニッケル粉末から作製されたものであり、正極fは篩いが330メッシュであって直径が50μm以下の水酸化ニッケル粉末から作製されたものである。

【0021】次に、これら正極、負極の細孔分布を窒素ガス吸着式BET測定装置を用いて測定した後、ポリプロピレンセパレータを挟んで巻装してサブCサイズの円筒状電極アセンブリを構成し、これを円筒状の電槽にいれ、5ccの6N KOH水溶液を注入して密閉することにより、上記負極a~cと正極d~fとを組み合わせた9種類の電池(101~109)の円筒状密閉電池を各5個作製した。電池101は負極bと正極dとの組合せであり、電池102は負極bと正極eとの組合せであり、電池103は負極bと正極fとの組合せであり、電池104は負極aと正極dとの組合せであり、電池105は負極aと正極eとの組合せであり、電池106は負極aと正極fとの組合せであり、電池107は負極cと正極dとの組合せであり、電池108は負極cと正極eとの組合せであり、電池109は負極cと正極fとの組合せである。

【0022】(試験1)各電池101~109の100サイクル充放電した後の容量維持率(残存容量/初期容量)×100%)を調べた結果を図1に示す。ただし、充放電サイクルの充電は0.2cで5.5時間実施され、放電は0.4cで端子電圧が1Vとなるまで実施した。図1の縦軸は5個の電池の容量維持率の平均値で

ある。図1から、両粉末を選別するための2種類の篩いのメッシュ幅が等しい場合に優れた容量維持率(サイクル寿命)が得られること、及び、篩いのメッシュ幅が細かいほうが優れた容量維持率(サイクル寿命)が得られることがわかった。

【0023】(試験2)各電池101~109の100サイクル充放電した後の高率放電時の容量維持率を調べた結果を図2に示す。ただし、充電は0.2cで6時間実施され、放電は3cで端子電圧が0.8Vとなるまで実施した。図2の縦軸は5個の電池の容量維持率の平均値である。図2から、両粉末を選別するための2種類の篩いのメッシュ幅が等しい場合に優れた容量維持率(サイクル寿命)が得られること、及び、篩いのメッシュ幅が細かいほうが優れた容量維持率(サイクル寿命)が得られることがわかった。

【0024】(試験3)各電池101~109の100サイクル充放電した後の充電終了時点における電池内圧を調べた結果を図3に示す。ただし、充放電サイクルの充電は0.2cで5.5時間実施され、放電は0.4cで端子電圧が1Vとなるまで実施した。図3の縦軸は5個の電池の充電末期における電池内圧の平均値である。図3から、両粉末を選別するための2種類の篩いのメッシュ幅が等しい場合に電池内圧の上昇が少ないこと、及び、篩いのメッシュ幅が細かいほうが電池内圧の上昇が少ないことがわかった。

【0025】次に、電極a~fの細孔の分布を図4~図9に示す。これらの図から、細孔分布が一致すればするほど電池特性が改善されること、並びに、細孔の径が小さいほど電池特性が改善されることがわかる。細孔分布を描えるには、負極活物質粉末の篩いのメッシュ幅と正極活物質粉末の篩いのメッシュ幅とをできるだけ揃えればよいことがわかる。例えば、負極活物質粉末選別用の篩いのメッシュ幅(隙間幅)をAとし、正極活物質粉末選別用の篩いのメッシュ幅をBとし、両メッシュ幅の差を(A-B)とし、両メッシュ幅の平均を((A+B)/2)とした場合に、両メッシュ幅の差(A-B)をこれらの平均((A+B)/2)の50%以下、更に好ましくは20%以下とすればよい。このように、両篩いのメッシュ幅を略一致させることにより、負極活物質粉末の径と正極活物質粉末の径の最頻値及びその分布範囲を略一致させることができる。その結果、これら粉末を成形してなる負極及び正極内の細孔の径のメジアン値及びその分布範囲の一致が良好となり、電槽内に注入した電解液量が均一かつ等量に浸透することになり、正極での電池反応速度及び反応量と負極での電池反応速度及び反応量とが一致して全体として高率放電特性、電池内圧特性、サイクル寿命などの電池性能が改善される。

【0026】言い換えれば電池性能は、上記した両活物質粉末の径の最頻値及び分布範囲とを略一致させることにより達成される。このようにすれば、これら各粉末の

間に形成される細孔の径の最頻値及び分布範囲が負極と正極でより一層一致することになり、電池特性が一層向上する。また、本実施例では、増粘剤と活物質粉末の比率、ペーストの発泡状ニッケル多孔体への充填密度、ロールプレスの圧力を負極と正極とで一致させている。これにより、負極と正極との細孔との分布の一致がより良好とすることができ、上記電池性能を一層良好とすることができる。

【0027】結局、95%以上の細孔の径が1500オングストローム以下、好ましくは1000オングストローム以下、更に好ましくは500オングストローム以下の範囲内にて単峰状に分布しており、正極の細孔の径の最頻値と負極の細孔の径の最頻値との差が上記径の25%以下とすれば電池特性を良好とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各電池101～109の50サイクル充放電した後の容量維持率（ $(\text{残存容量}/\text{初期容量}) \times 100\%$ ）を示す図である。

【図2】各電池101～109の50サイクル充放電した後の高率放電時の容量維持率を調べた結果を示す図である。

【図3】各電池101～109の50サイクル充放電した後の充電終了時点における電池内圧を示す図である。

【図4】電極aの細孔の分布を示す図である。

【図5】電極bの細孔の分布を示す図である。

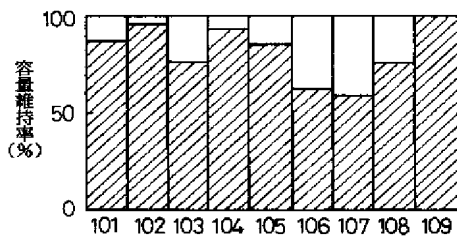
【図6】電極cの細孔の分布を示す図である。

【図7】電極dの細孔の分布を示す図である。

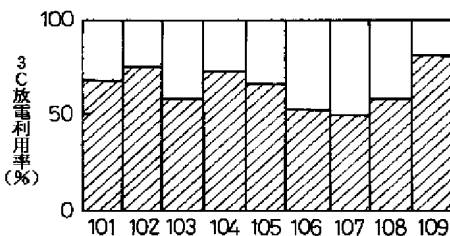
【図8】電極eの細孔の分布を示す図である。

【図9】電極fの細孔の分布を示す図である。

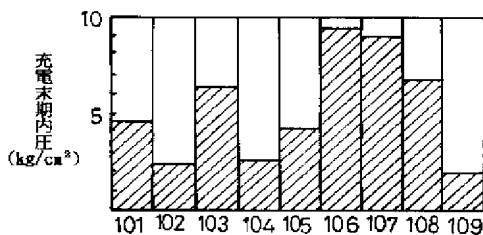
【図1】



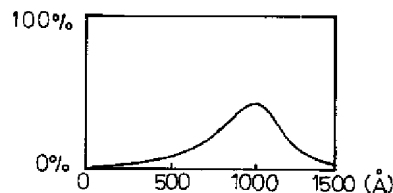
【図2】



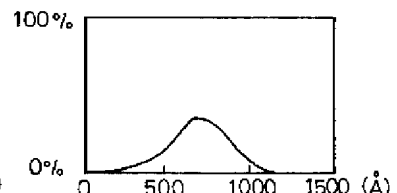
【図3】



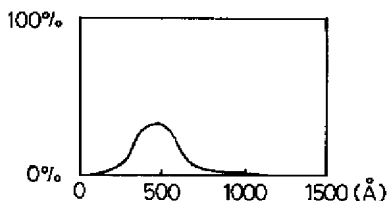
【図4】



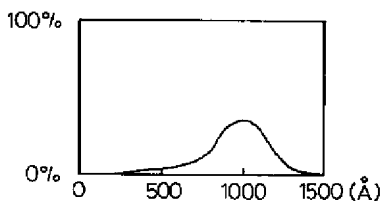
【図5】



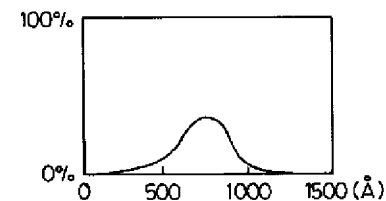
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

